

Patent number:

DE19854770

Publication date:

2000-05-31

Inventor:

SCHLESINGER HARTWIG [DE]

Applicant:

WOLFF WALSRODE AG [DE]

Classification:

- international:

C08B11/20; C08B11/12; C08B11/193; C08B11/10;

C08B11/08; C08B11/02

- european:

C08B11/193; C08B11/20 Application number: DE19981054770 19981127

Priority number(s): DE19981054770 19981127

Also published as:



WO0032636 (A1) EP1153040 (A1) CA2352186 (A1) TR200101448T (T2)

Abstract of DE19854770

Disclosed is a method for producing low-viscuous water-soluble cellulose ethers by oxidative degradation of higher viscuous cellulose ethers with hydrogen peroxide. The higher viscuous cellulose ether is intensely mixed with an aqueous solution of hydrogen peroxide at temperatures of 65-125 DEG C. The mixing ratio is chosen in such a way that the quantity of hydrogen peroxide is 0.1-10 wt. % in relation to the dry cellulose ether, that the solids content of the mixture is not lower than 25 wt. % in relation to the whole quantity of the mixture and that the mixture is then kept in motion at temperatures of 65-125 DEG C until at least approximately 90 % of the hydrogen peroxide is used.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(B) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

ffenlegungsschrift
DE 198 54 770 A 1

(f) Int. Cl.⁷:

C 08 B 11/20

// C08B 11/12,11/193, ▼
11/10,11/08,11/02

DEUTSCHES PATENT- UND

MARKENAMT

(2) Aktenzeichen: 198 54 770.6
 (2) Anmeldetag: 27. 11. 1998
 (3) Offenlegungstag: 31. 5. 2000

7 Anmelder:

Wolff Walsrode AG, 29664 Walsrode, DE

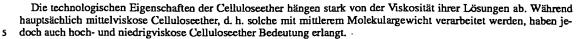
Wertreter: Zobel, M., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Ass., 51061 Köln ② Erfinder:

Schlesinger, Hartwig, Dr., Dipl.-Chem., 29683 Fallingbostel, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether
- (f) Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether durch oxidativen Abbau höherviskoser Celluloseether mit Wasserstoffperoxid, bei dem man den höherviskosen Celluloseether intensiv mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 65-125°C mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether, 0,1-10 Gew.-% beträgt, der Feststoffgehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemischs, nicht unterschreitet und man das Gemisch dann bei Temperaturen von 65-125°C, bis zum Verbrauch von mindestens ca. 90% des Wasserstoffperoxides, bewegt hält.





Niedrigviskose Celluloseether, die im Vergleich zu mittel- und hochviskosen Celluloseethern auch ein niedriges Molekulargewicht haben, sind grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen herstellbar. Entweder geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und verethert diese, oder man baut einen fertigen Celluloseether ab bis zu dem gewünschten Molekulargewicht.

Geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und stellt hieraus durch Veretherung einen Celluloseether her, so wird der nachfolgende Reinigungsprozess erschwert. Der Celluloseether enhält einen erheblichen Kurzkettenanteil, welcher mit den Waschmedien stark quillt bzw. ausgewaschen wird.

Der als zweite mögliche Methode erwähnte Abbau höhermolekularer Celluloseether zu niedermolekularen, niedrigviskosen Celluloseethern kann durch die Einwirkung von Oxidationsmitteln, wie z. B. Hypochlorit oder Wasserstoffperoxid erfolgen.

Der oxidative Abbau höherviskoser Celluloseether kann im Anschluß an den Reinigungsprozeß durchgeführt werden. Somit werden Auswaschverluste und Schwierigkeiten während der Wäsche vermieden.

Nachstehend aufgelistete Schriften geben einen Überblick über die derzeit angewandten Verfahren zum Abbau höherviskoser Celluloseether nach der Veretherung und Wäsche:

Die DE 20 16 203 von The Dow Chemical Co. beansprucht ein Verfahren zur Viskositätserniedrigung von Celluloseethern mit Wasserstoffperoxid. Bei diesem Verfahren wird ein im wesentlichen trockener, frei fließender Celluloseether mit einem Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-% mit 10-50%iger Wasserstoffperoxidlösung gemischt und die erhaltene Mischung auf 50 bis 150°C erhitzt.

Die DE 15 43 116 der Kalle AG beansprucht ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser Celluloseether durch oxidativen Abbau höherviskoser Celluloseether mit Wasserstoffperoxid. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen höherviskosen Celluloseether mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid mischt, wobei der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet. Das Gemisch wird dann bei Temperaturen von 100°C-250°C bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxids getrocknet. Der Verlust der Feuchtigkeit und des Wasserstoffperoxids verlaufen hierbei nahezu parallel der Abnahme der Viskosität.

Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß direkt aus der Abbaureaktion ein niedrigviskoser Cellulosether in trockener Pulver- oder Granulatform resultiert. Entweder wird vor der Abbaureaktion getrocknet und bei nur geringen Feuchtegehalten gearbeitet, oder aus einem feuchten Produkt hin zu geringen Feuchtegehalten gearbeitet. Der Viskositätsverlust verläuft dann nahezu parallel dem Feuchtigkeitsverlust.

Aufgabe war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Viskositätseinstellung direkt nach der Wäsche des Celluloseethers so erlaubt, daß die nachfolgende Trocknung, Formgebung (Mahlung, Granulierung) und Abmischung nicht beeinflußt wird, und daß die Abbaureaktion nicht durch die nachfolgenden Verfahrensschritte Trocknung, Formgebung (Mahlung, Granulierung) und Abmischung beeinflußt wird.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man einen höherviskosen wasserlöslichen Celluloseether, wie er nach der Wäsche vorliegt, mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid mischt, wobei der Trockengehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet. Das Gemisch wird dann bei Temperaturen von 65–125°C, vorzugsweise 75–100°C, bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxids bewegt gehalten und anschließend getrocknet.

Durch diese Verfahren wird ein niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether erhalten. Überraschenderweise werden die nachfolgenden Verfahrensschritte zur Herstellung des verkaufsfertigen Celluloseethers wie Trocknung, Formgebung (Mahlung, Granulierung) und Abmischung nicht durch die Abbaureaktion beeinflußt. Der Feuchte- und Mahlgrad kann unabhängig von der Viskositätserniedrigung eingestellt werden.

Unter niedrigviskosen Celluloseethern sollen hier Celluloseether verstanden werden, deren 2%ige wässrige Lösungen bei 20°C und einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ Viskositäten von 2 bis 400, insbesondere 2 bis 100 mPa·s aufweisen (Haake Rotovisko). Unter einem höherviskosen Celluloseether soll hier ein Celluloseether verstanden werden, dessen 2%ige wässrige Lösungen bei 20°C und einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ eine Viskosität von 100 bis 100.000, vorzugsweise 400 bis 20.000 mPa·s, aufweist. Dabei beträgt die durch das erfindungsgemäße Verfahren bewirkte Viskositätserniedrigung im Endprodukt verglichen mit dem Ausgangsmaterial vorzugsweise mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% und ganz besonders bevorzugt mindestens 98%.

Als Ausgangsmaterial können ionische oder nichtionische Cellulosether dienen, wie vorzugsweise Carboxymethylcellulose, hydrophob modifizierte Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcarboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Sulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methylcellulose, Methyllydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Methyllydroxyethylcellulose, Wethyllydroxypropylcellulose, Worteilhaft kommen wasserfeuchte Filterkuchen dieser Celluloseether, wie sie nach der Wäsche und Separation vorliegen, zum Einsatz.

Das Verfahren kann bequem in den üblichen Produktionsablauf der Herstellung eines Celluloseethers eingefügt werden. Das höherviskose Ausgangsmaterial wird nach der Wäsche bis zu einem Trockengehalt von 25 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht, abgeschleudert.

Anschließend wird eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 65-125°C, gegebenenfalls stufenweise, intensiv eingemischt, wobei das Mischungsverhälnis so gewählt wird, daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1-10 Gew.-% beträgt, der Trockengehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht unterschreitet. Man hält das Gemisch dann bei Temperaturen von 65-125°C, bevorzugt

Temperaturen von 75–100°C bis Verbrauch von mindestens ca. 90%, vorzugsweise von mindestens 95% des eingesetzten Wasserstoffperoxides, bewegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, das Gemisch bis zum völligen Verbrauch des Wasserstoffperoxides bewegt zu halten. Die weiteren Verfahrensschritte wie Additivierung, Vernetzung mit Dialdehyden, Verdichtung, Trocknung und Mahlung können dann in gewohnter Weise durchgeführt werden.

Bevorzugt wird in dem Verfahren ein höhermolekularer Celluloseether mit einem Trockengehalt von 35-80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40-55 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge, eingesetzt.

Zum Abbau des höherviskosen Celluloseethers werden 0,1 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trocknen Celluloseether, eingesetzt, bevorzugt wird man mit 0,2 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,8 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether, arbeiten.

Aus der Abbaureaktion resultieren je nach Ausgangsmaterial Produkte, deren 2 gew. %ige wässrige Lösungen saure pH-Werte von 3 bis 5 aufweisen. Es hat sich hier als sinnvoll erwiesen, vor, während oder nach der Abbaureaktion, in jedem Fall jedoch vor jedem weiteren Verarbeitungsschritt wie Trocknung oder Formgebung, die Einstellung des pH-Wertes der Produkte durchzuführen. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Einstellung des pH-Werts nach der Abbaureaktion vorgenommen wird. Die Einstellung des pH-Werts wird mit wässrigen Lösungen von Salzen vorgenommen, die einen pH-Wert von 5 bis 12 besitzen und gegebenenfalls vollständig oder in Teilen das erforderliche Wasserstoffperoxid enthalten. Diese Lösungen werden in solchen Mengen dem Reaktionsgemisch zugesetzt, daß der pH-Wert des Gemischs nach der Zugabe auf größer 4,5, vorzugsweise auf 6 bis 7 eingestellt ist. Vorteilhafterweise werden wässrige Lösungen von Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Dinatriumcarbonat und Natriumhydrogenzerbonat oder wässrige Lösungen von Gemischen dieser Salze eingesetzt. Ebenso können Alkalisalze schwacher Säuren wie insbesondere die der Zitronensäure oder Bernsteinsäure in Form von wässrigen Pufferlösungen eingesetzt werden.

Ein Vorteil des beanspruchten Verfahrens liegt darin, daß hier der eigentliche Molekulargewichtsabbau vollständig von einer nachfolgenden Trocknung entkoppelt ist. Dieses hat den Vorteil, daß beliebige Trocknungsaggregate mit unterschiedlichen Verweilzeitverhalten der zu trocknenden Celluloseetherpartikeln eingesetzt werden können, ohne daß ein Einfluß auf die Abbaureaktion eintritt. Des weiteren ist nur ein Aggregat, der Mischer, in welchem die Abbaureaktion durchgeführt wird, von den korrosiven Eigenschaften des eingetragenen Wasserstoffperoxids betroffen. Insbesondere ist es möglich, Additive und Modifikatoren im Anschluß an die Abbaureaktion, jedoch vor der Trocknung in den lösungsmittelfeuchten (z. B. wasserfeuchten) Celluloseether, einzutragen. Hier sei speziell die Gruppe der Dialdehyde (wie z. B. Glyoxal) erwähnt. Diese Verbindungen werden zur Herstellung lösungsverzögerter Celluloseether eingesetzt. Ihr Einsatz zusammen mit dem für die Abbaureaktion benötigten Wasserstoffperoxid verbietet sich aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit. Auch ist es möglich, nach der Abbaureaktion und vor der Trocknung oligomere oder polymere oxidationsempfindliche Substanzen (z. B. Polysaccharide, Polysaccharidether, Polyvinylalkohol, Polyester, Polyamide) einzumischen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern.

Beispiele 1-4

Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 24,2–30,5% und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 7.5–14.8% und einem Feuchtegehalt von 50–53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ (Haake Rotovisko), wurden mit 800 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Das so erhaltene Gemisch wurde 6 Stunden bei 75°C bewegt gehalten und anschließend getrocknet.

Die jeweils angewandte Wasserstoffperoxidmenge, die Ausgangsviskosität und die Endviskosität ist aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose.

Lfd. Nr.	Ausgangsvis-	H ₂ O ₂ Zugabe	Endviskosität	
	kosität (mPa*s)	Gew%	(mPa*s)	
1	7.100	0,5	134	
2	7.100	1,0	70	
3	7.100	1,5	21	
4	400	1,5	6	

Beispiele 5-7

Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 21,4–26,1% und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 5,9–9,8% und einem Feuchtegehalt von 52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ (Haake Rotovisko), wurden mit 500 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Die angewandte Wasserstoffperoxidmenge betrug 1 Gew.-%, bezogen auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose. Das so erhaltene Gemisch wurde bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxid bewegt gehalten und anschließend getrocknet

Die jeweiligen Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten, die Ausgangsviskositäten und die Endviskositäten sind aus

35

der Tabelle zu entnehmen.

	Lfd. Nr.	Ausgangsvis-	Endviskosität	Reaktionstem-	Reaktionszeit
5		kosität (mPa*s)	(mPa*s)	peratur (°C)	(h)
	5	6.000	40	75	6
10	6	6.000	34	85	5
	7	6.000	36	95	3

Beispiele 8-10

15

65

Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 21,4–26,1% und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 5,9–9,8% und einem Feuchtegehalt von 52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ (Haake Rotovisko), wurden mit 500 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Das so erhaltene Gemisch wurde 3 Stunden bei 95°C bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxid bewegt gehalten und anschließend mit 250 ml einer wässrigen Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat und Dinatriumcarbonat besprüht und weitere 60 Minuten gemischt. Anschließend wurde getrocknet.

Die jeweiligen Ausgangsviskositäten und die Endviskositäten, die angewandten Mengen an Dinatriumhydrogenphosphat und Dinatriumcarbonat, sowie die pH-Werte 2 gew.-%iger Lösungen der Produkte und die angewandte Wasserstoffperoxidmenge sind aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose.

	Lfd. Nr.	Ausgangsvis-	Endvis-	Dinatrium-	Dinatrium-	pH-Werte	H ₂ O ₂ -
30		kosität	kosität	hydrogen-	carbonat	2 gew%iger	Zugabe
		(mPa*s)	(mPa*s)	phosphat	(Gew%)	wässriger	(Gew-%)
				(Gew.%)		Lösungen	
35	8	6.000	36	0,25	0,2	5,6	1,0
	9	6.000	29	0,25	0,3	5,9	1,0
40	10	6.000	19	0,25	0,5	5,0	1,5

Beispiele 11-12

Jeweils 5 kg Methylhydroxyethylcellulose mit einem Gehalt an Methoxygruppen von 24,2–30,5% und einem Gehalt an Hydroxyethoxygruppen von 7,5–14,8% und einem Feuchtegehalt von 50–53 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ (Haake Rotovisko), wurden mit 800 ml wässriger Wasserstoffperoxidlösung besprüht. Die angewandte Wasserstoffperoxidmenge betrug 1,5 Gew.-% bezogen auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose. Zusätzlich enthielt die Wasserstoffperoxidlösung 0,5 Gew.-% (bezogen auf die trockene Methylhydroxyethylcellulose) Trinatriumcitrat. Das so erhaltene Gemisch wurde 5 Stunden bei 90°C bis zum Verbrauch des Wasserstoffperoxid bewegt gehalten und anschließend getrocknet.

Die jeweiligen Ausgangsviskositäten und die Endviskositäten sowie die pH-Werte 2 gew.-%iger Lösungen der Produkte sind aus der Tabelle zu entnehmen.

55	Lfd. Nr.	Ausgangsvis-	Endviskosität	pH-Werte	2 gew%iger
		kosität (mPa*s)	(mPa*s)	wässriger Lösungen	
60	11	400	30	4,8	
	12	7.100	90	4,7	

Patentansprüche

^{1.} Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether durch oxidativen Abbau höherviskoser Celluloseether mit Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man den höherviskosen Celluloseether in-

tensiv mit einer wässrigen konner von Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von 65–125 Ascht, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß der Gehalt an Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether 0,1–10 Gew.-% beträgt, der Feststoffgehalt des Gemisches 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Gemischs, nicht unterschreitet und man das Gemisch dann bei Temperaturen von 65–125°C, bis zum Verbrauch von mindestens ca. 90% des Wasserstoffperoxides bewegt hält.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mit der wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid stufenweise erfolgt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch bei Temperaturen von 75-100°C bewegt hält.
- 4. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf den trockenen Celluloseether, bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,8 Gew.-%, eingesetzt werden.
- 5. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein höhermolekularer Celluloseether mit einem Feststoffgehalt von 35-80 Gew.-%, bevorzugt 40-55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Celluloseether und Lösungsmittel, eingesetzt wird.
- 6. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder vorzugsweise nach der Abbaureaktion durch Mischen mit einer wässrigen Lösung, die einen pH von 5 bis 12 hat und gegebenenfalls das erforderliche zur Abbaureaktion Wasserstoffperoxid gelöst enthält, den pH Wert des Gemisches auf größer 4, 5, vorzugsweise 6 bis 7, einstellt.
- 7. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserlöslichen Celluloseether um Carboxymethylcellulose, hydrophob modifizierte Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcarboxymethylcellulose, Sulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Sulfoethylcellulose, Hydroxyethylsulfoethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylsulfoethylcellulose, Methylcellulose, Methylcellulose,
- 8. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserlöslichen Celluloseether um Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Gemische davon handelt und wasserfeuchte Filterkuchen dieser Celluloseether, wie sie nach der Wäsche und Separation vorliegen, zum Einsatz kommen.
- 9. Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseether nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem wasserlöslichen Celluloseether um Methylhydroxyethylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose handelt und wasserfeuchte Filterkuchen der Celluloseether, wie sie nach der Wäsche und Separation vorliegen, zum Einsatz kommen.

35

40

45

50

55

60

- Leerseite -